

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-234702**

(43)Date of publication of application : **23.08.2002**

---

(51)Int.Cl.

C01B 3/06  
// H01M 8/06

---

(21)Application number : **2001-031306**

(71)Applicant : **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

(22)Date of filing : **07.02.2001**

(72)Inventor : **SASAKI SHIGERU  
SUZUKI KENICHIRO  
KOJIMA YOSHITSUGU  
FUKUMOTO KAZUHIRO  
KAWAI YASUAKI  
YAMAMOTO TOSHIO  
HAYASHI HIROAKI**

---

### (54) METHOD AND APPARATUS FOR GENERATING HYDROGEN

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and an apparatus for generating hydrogen, by which the generating amount and generating rate of hydrogen can be enhanced even when no catalyst is used.

SOLUTION: The method for generating hydrogen comprises hydrolyzing a metal hydride complex, and the hydrolysis of the metal hydride complex is carried out by irradiating the metal hydride complex with ultrasonic wave having a frequency of 18 kHz to 5 MHz in the presence of water.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

102(b)

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hydrogen generating approach of making complex metal hydride hydrolyze and generating hydrogen, and the hydrogen generator for it, in more detail about the hydrogen generating approach and a hydrogen generator.

[0002]

[Description of the Prior Art] In modern society, hydrogen is an important chemistry raw material used for synthetic chemistry industry, petroleum refining, etc. so much. On the other hand, in order to solve the energy problems and the environmental problem in the future, it is thought that the hydrogen use technique as clean energy occupies an important location, hydrogen is stored, and development of the fuel cell which works considering it as a fuel is furthered.

[0003] This fuel cell is a cell which operates by gas, and transforms into direct electrical energy the energy obtained from the reaction of hydrogen and oxygen in that case. Since such a fuel cell has very high effectiveness compared with the conventional combustion engine, the automobile which has a fuel cell is called ZEV (Zero Emission Vehicle).

[0004] The approach of compressing and storing in a bomb as preservation of hydrogen, the approach of cooling and making it into liquid hydrogen, the method of making it stick to activated carbon, and the method of using a hydrogen storing metal alloy are proposed. The hydrogen storing metal alloy is considered to play main roles by migration media, such as a fuel cell powered vehicle, in these approaches. However, although it is an alloy, when degradation (the pulverization of an alloy and structural change) by the weight (the amount of occlusion per unit weight is small) of a reason and the repeat of occlusion emission and a rare metal are included also about a hydrogen storing metal alloy, the technical problem which should be conquered has much the resource reservation etc.

[0005] Then, it is the approach attracting attention in recent years makes the rock salt mold alkali hydride (sodium hydride) proposed from the power ball company hydrolyze, and it generates hydrogen. Since sodium hydride will react violently and will generate hydrogen if it contacts water, in this approach, the coat of the sodium hydride is carried out by the resin coat, and hydrogen is generated by cutting this coat.

[0006] However, the amount of hydrogen which can be generated from sodium hydride is a maximum of 8.8 % of the weight (per 1g of sodium hydride), and had the problem that energy density was not necessarily enough to consider as the fuel for a fuel cell powered vehicle. Moreover, the rock salt mold alkali hydride had become a problem also from the field of safety, in order to react violently, if water is contacted.

[0007] Under such a background, the sodium borohydride which is water-soluble complex metal hydride as a new hydrogen generation source has attracted attention. hydrolysis reaction [ of the following / sodium borohydride ]:  $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$  grade. And the amount of hydrogen which can be generated from a sodium borohydride is a maximum of 21.3 % of the weight (per 1g of sodium borohydrides), and since a hydrogen yield becomes more than

twice compared with the approach using the above-mentioned sodium hydride, the energy density required of a fuel cell powered vehicle will be satisfied.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When generating hydrogen by hydrolysis of complex metal hydride, in order to raise an yield and a generating rate, it is necessary to use a catalyst but, and in order to base hydrogen generating from complex metal hydride on the above reaction formats, water solubility is required of a catalyst. Therefore, repeat use of a catalyst becomes difficult and the problem that control of a hydrogen yield is not easy, either occurs.

[0009] This invention is the hydrogen generating approach of it being made in view of this trouble, making complex metal hydride hydrolyze, and generating hydrogen, and even if it is the case where a catalyst is not used, it aims at offering the approach of fully raising the yield and generating rate of hydrogen. Moreover, it aims at offering the hydrogen generator which can apply this hydrogen generating approach.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Even if this invention persons were the cases where a catalyst is not used by irradiating the supersonic wave of a specific frequency under existence of water, and making complex metal hydride hydrolyze as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained, they completed a header and this invention for it being possible to fully raise the yield and generating rate of hydrogen.

[0011] That is, the hydrogen generating approach of this invention is an approach of making metal hydride hydrolyze and generating hydrogen, and said hydrolysis is an approach characterized by carrying out by irradiating a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz to said metal hydride under existence of water.

[0012] In the hydrogen generating approach of this invention, as for said complex metal hydride, it is desirable that it is at least one complex metal hydride chosen from the group which consists of  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ , and  $\text{KAlH}_4$ , and, as for said frequency, it is desirable that it is 20kHz - 100kHz.

[0013] Moreover, it is equipment characterized by equipping the hydrogen generator of this invention with an ultrasonic generating means for complex metal hydride and water to irradiate a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz inside the container arranged inside and this container, to carry out hydrolysis decomposition of said complex metal hydride under existence of water, and to generate hydrogen.

[0014]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of this invention is explained to a detail, a case referring a drawing.

[0015] In the hydrogen generating approach of this invention, complex metal hydride is hydrolyzed under existence of water as mentioned above, irradiating a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz. As complex metal hydride in this invention, from the content of hydrogen being high  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ ,  $\text{KAlH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ , calcium  $(\text{BH}_4)_2$ , Ba  $(\text{BH}_4)_2$ , Sr  $(\text{BH}_4)_2$ , and Fe  $(\text{BH}_4)_2$  are desirable. Since especially the generating effectiveness of \*\*\*\*\* is excellent especially with the exposure of a supersonic wave,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ , and  $\text{KAlH}_4$  are desirable. Since the geometric capacity of hydrogen generating by low cost is as high as 21.3 % of the weight as complex metal hydride, especially  $\text{NaBH}_4$  is desirable. In addition, this complex metal hydride may be used by the single class, and may be used combining two or more kinds.

[0016] In the hydrogen generating approach of this invention, water is used with the complex metal hydride which is a raw material. The mode of coexistence is not restricted that water should just coexist with complex metal hydride at least at the time of ultrasonic irradiation. That is, as such a system, the system with which complex metal hydride and a steam coexist, and the system with which complex metal hydride and water coexist as a water solution or a water dispersion are mentioned that what is necessary is for a supersonic wave to just be irradiated by the system containing complex metal hydride and water. In this invention, the system (complex-metal-hydride water solution) with which complex

metal hydride and water coexist as water solutions is desirable.

[0017] Moreover, as for the amount of the water in the system containing complex metal hydride and water, it is [ that what is necessary is just to be beyond a stoichiometry to complex metal hydride ] desirable that it is a two to 100 time mol to one mol of complex metal hydride. It is in the inclination for a high hydrogen yield not to be obtained, and when [ than another side and a 100 time mol ] more, it becomes less economical [ tend ], if there are few amounts of water than 2 double mol.

[0018] To above-mentioned complex metal hydride, by irradiating a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz, complex metal hydride is made to hydrolyze and hydrogen is generated under existence of water in the hydrogen generating approach of this invention. The exposure of a supersonic wave enables it to fully raise the yield and generating rate of hydrogen, even if it is the case where a catalyst is not used. Although the reason this effectiveness is acquired is not necessarily clear, since the molecular motion of complex metal hydride will be in an active condition by the exposure of a supersonic wave, it is thought that hydrogen generating is activated also in the condition that a catalyst does not exist.

[0019] The frequency of a supersonic wave must be within the limits of 18kHz - 5MHz as mentioned above. When a hydrogen yield becomes inadequate when a frequency is less than 18kHz, and a frequency exceeds 5MHz, it becomes impossible to irradiate a supersonic wave with usual equipment. That is, it is necessary to irradiate a supersonic wave using special equipment, facility cost goes up, and a problem arises in respect of utilization. It is desirable that it is 18kHz - 1MHz, as for the frequency of a supersonic wave, it is more desirable that it is 20kHz - 500kHz, and it is desirable that it is especially 20kHz - 100kHz. In addition, in this invention, what multiplexed the supersonic wave of a frequency with which the plurality within the limits of 18kHz - 5MHz is different from each other also by the supersonic wave of the single wavelength in within the limits whose frequency is 18kHz - 5MHz is sufficient as the supersonic wave which irradiates the complex metal hydride in the condition of having coexisted with water.

[0020] A supersonic wave may irradiate continuously the supersonic wave (or supersonic wave it was multiplexed [ supersonic wave ]) of single wavelength, and may irradiate intermittently the supersonic wave (or supersonic wave it was multiplexed [ supersonic wave ]) of single wavelength. Moreover, even if it irradiates by turns each supersonic wave of a frequency with which the plurality within the limits of 18kHz - 5MHz is different from each other, two or more supersonic waves of each it was multiplexed [ supersonic waves ] may be irradiated by turns.

[0021] When irradiating a supersonic wave intermittently, as for irradiation time/stop time, it is desirable that it is 1/10 or more. In addition, although complex metal hydride and/or the amount of water, and the surface state of complex metal hydride can determine it suitably, the exposure of a supersonic wave is enough as an exposure, if irradiation time is carried out in about 2 hours when, irradiating a 45kHz supersonic wave for example, at the water solution which dissolved 50mg of complex metal hydride in the water of 5mL(s).

[0022] Complex metal hydride and water (it may be a steam) introduce into the container which equipped complex metal hydride with the ultrasonic generating means (for example, ultrasonic washing machine) as a means irradiate a supersonic wave, under existence of water, and the approach of making this ultrasonic generating means driving, and the method of supplying an ultrasonic generating means (for example, ultrasonic homogenizer) to the complex metal hydride containing the water introduced into the container, and making this ultrasonic generating means drive are mentioned.

[0023] In this invention, although especially the temperature of the complex metal hydride which irradiates a supersonic wave, and the system containing water is not restricted, it is desirable that it is 150 degrees C or less. When the temperature of a system exceeds 150 degrees C, much energy tends to be needed for heating. From a viewpoint of reducing the energy for a temperature control, the temperature of a system has desirable 0-100 degrees C, and is more desirable. [ of 10-30 degrees C ] In addition, it is known that complex metal hydride will generate hydrogen by the pyrolysis besides a hydrolysis reaction, and it is also possible to combine the hydrolysis reaction and pyrolysis reaction by the supersonic wave of this invention.

[0024] The system containing complex metal hydride and water may contain other components other than these. For example, when complex metal hydride exists as a water solution, in order to prevent generating of the primary reaction of complex metal hydride and water, it is possible to add ten to 4 mol - about 0.1 mols (sodium hydroxide etc.) of alkali per 1l. of water solutions.

[0025] As mentioned above, according to the approach of this invention, also in the condition that a catalyst does not exist, although the efficient outbreak of hydrogen is possible, a catalyst may be added in the system which contains complex metal hydride and water if needed.

[0026] As a catalyst, noble metals, such as Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, and Ag, Y, La, Ce, Pr, Nd, and Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, and Er, Base-metal elements, such as Tm, Yb, Lu, calcium, Mg, aluminum, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, and W, are mentioned. Especially The metal of platinum groups, such as Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, and Os, is desirable.

[0027] Although the configuration of these catalysts can be suitably chosen from configurations, such as the shape of powder, a pellet type, and a monolith, tabular, and fibrous, its powdered thing is desirable from the ability to make a touch area with complex metal hydride increase. Moreover, support may be made to support a catalyst. As support, carbonaceous ingredients, such as metallic oxides, such as titanium oxide (titania), nickel oxide, cerium oxide, a zirconia, a zeolite, an alumina, silicon oxide, ferrous oxide, manganese oxide, cobalt oxide, a zinc oxide, and oxidization copper, and activated carbon, a graphite, an activity char, corks, hard carbon (difficulty graphitized carbon), soft carbon (easily graphitized carbon), are mentioned. Since the amount of support of a catalyst can be raised, as for support, it is desirable that it is a porous body.

[0028] Next, the hydrogen generator of this invention is explained. Complex metal hydride and water irradiate a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz inside the container arranged inside and this container, and the hydrogen generator of this invention is equipped with the ultrasonic generating means for carrying out hydrolysis decomposition of said complex metal hydride under existence of water, and generating hydrogen. Drawing 1 R> 1 is the mimetic diagram showing an example of the suitable operation gestalt, the hydrogen generator 1 equips the interior of the reaction container 3 which has the hydrogen exhaust pipe 2, and its reaction container 3 with the ultrasonic generating means 4 for making a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz irradiate, and the reaction container 3 is filled up with the complex-metal-hydride water solution 5.

[0029] According to such a hydrogen generator 1, with the ultrasonic generating means 4, a supersonic wave with a frequency of 18kHz - 5MHz is irradiated inside the reaction container 3, under existence of water, complex metal hydride is decomposed and hydrogen 6 occurs in high yield. And the hydrogen 6 obtained with this hydrogen generator 1 is discharged from the hydrogen exhaust pipe 2, for example, is supplied to the reaction cel for fuel cells (not shown). Therefore, according to the amount of energy to take out as power, by control the concentration of the complex metal hydride water solution 5, the exposure approaches ( the continuous exposure approach, the intermittent exposure approach, etc.) of a supersonic wave, irradiation time, etc., adjustment of the amount of hydrogen supply to the reaction cel for fuel cells is attain, and the electric generating power to need can be obtain.

[0030] As mentioned above, although 1 suitable operation gestalt of the hydrogen generator of this invention was explained, the equipment of this invention is not limited to the above-mentioned operation gestalt. For example, you may have the heating means for introducing the catalyst for hydrolysis of complex metal hydride (supported by support) into the interior of the reaction container 3, and heating the interior of the reaction container 3. Furthermore, the ultrasonic generating means 4 may be what can be supplied in the complex-metal-hydride water solution 5, and you may make it further equipped with the complex-metal-hydride supply means for supplying complex metal hydride 5 into the reaction container 3 (supplement), and the moisture supply means for supplying moisture (supplement).

[0031]

[Example] Hereafter, although this invention is more concretely explained based on an example and the example of a comparison, this invention is not limited to the following examples.

[0032] (Example 1) The water solution which dissolved 50mg (NaBH<sub>4</sub>) of sodium borohydrides into water 5mL was introduced into the Erlenmeyer flask, this Erlenmeyer flask was covered over the

ultrasonic washing machine, the 45kHz supersonic wave was irradiated at the water solution in a flask, hydrogen was generated, and the hydrogen yield was measured by water surface location change of the scalpel buret in the gas analyser (bar code: 6071-4) by the Shibata science company. At this time, the temperature of a sodium-borohydride water solution was maintained at 25 degrees C. In addition, the yield of the hydrogen of a before [ from test initiation / 120 minutes ] was measured, and this was made into the hydrogen yield. Moreover, the hydrogen generating rate was found from the hydrogen yield of a before [ from test initiation / 1 minute ].

[0033] (Example 2) The frequency of the supersonic wave which irradiates a sodium-borohydride water solution was set to 20kHz, and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

(Example 3) The frequency of the supersonic wave which irradiates a sodium-borohydride water solution was set to 100kHz, and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

(Example 4) The water solution which dissolved 50mg of sodium borohydrides into water 5mL was introduced into the Erlenmeyer flask, the ultrasonic homogenizer (the Asahi life-science company make, ultrasonic homogenizer) was thrown in in this Erlenmeyer flask, the 20kHz supersonic wave was irradiated at the water solution, hydrogen was generated, and the hydrogen yield was measured by water surface location change of the scalpel buret in the gas analyser (bar code: 6071-4) by the Shibata science company. At this time, the temperature of a sodium-borohydride water solution was maintained at 25 degrees C. In addition, the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

[0034] (Example 5) After making an ultrasonic washing machine drive for 10 seconds, the cycle of stopping for 50 seconds was repeated, and also the yield of the hydrogen of a before [ from test initiation / 120 minutes ] was measured like the example 1, and this was made into the hydrogen yield. Moreover, the hydrogen generating rate was found from the hydrogen yield of a before [ from test initiation / 1 minute ].

(Example 6) The temperature of a sodium-borohydride water solution was maintained at 50 degrees C, and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

(Example 7) The supersonic wave which irradiates a sodium-borohydride water solution was made into the supersonic wave which multiplexed the supersonic wave with a frequency of 20kHz and the supersonic wave with a frequency of 45kHz, and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

[0035] (Example 1 of a comparison) A supersonic wave was not irradiated and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

(Example 2 of a comparison) Did not irradiate a supersonic wave, the temperature of a sodium-borohydride water solution was maintained at 50 degrees C, and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

(Example 3 of a comparison) Replaced with the ultrasonic washing machine, and the 10kHz acoustic wave was irradiated using the sound generator (Toyota Central Lab, prototype), and also the hydrogen yield and the hydrogen generating rate were found like the example 1.

[0036] The hydrogen yield and hydrogen generating rate which were obtained in examples 1-7 and the examples 1-3 of a comparison are collectively shown in the following table 1.

[Table 1]

	水素発生量 (重量%、NaBH <sub>4</sub> 1 gあたり)	水素発生速度 (gg <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )
実施例 1	20.0	$4.8 \times 10^{-5}$
実施例 2	19.7	$4.8 \times 10^{-5}$
実施例 3	20.1	$5.3 \times 10^{-5}$
実施例 4	19.6	$4.5 \times 10^{-5}$
実施例 5	17.6	$4.2 \times 10^{-5}$
実施例 6	20.6	$8.9 \times 10^{-5}$
実施例 7	20.1	$5.5 \times 10^{-5}$
比較例 1	1.03	$5.4 \times 10^{-6}$
比較例 2	14.7	$3.0 \times 10^{-5}$
比較例 3	1.10	$5.5 \times 10^{-6}$

[0037] As for the hydrogen yield per 1g of sodium borohydrides, according to the hydrogen generating approach of this invention, 17% of the weight or more of a big value is acquired so that clearly from the result shown in Table 1. Moreover, a hydrogen generating rate is also more than  $4 \times 10^{-5}$  (gg<sup>-1</sup>sec<sup>-1</sup>), and serves as a value high enough. On the other hand, in the example 1 of a comparison which is not irradiating the supersonic wave, and the example 3 of a comparison whose irradiated frequency is less than 18kHz, the hydrogen yield became a very small value. Moreover, in the example 2 of a comparison which did not irradiate a supersonic wave but made temperature of a sodium-borohydride water solution 50 degrees C, although the value higher than the examples 1 and 3 of a comparison was acquired, as compared with the value of the example 6 which irradiated the supersonic wave, the hydrogen yield was inferior on the same conditions, and the hydrogen generating rate was about 1/3.

[0038]

[Effect of the Invention] As explained above, even if according to the approach of this invention it is the hydrogen generating approach of making complex metal hydride hydrolyze and generating hydrogen and is the case where a catalyst is not used, it becomes possible to fully raise the yield and generating rate of hydrogen. changing the ratio (it setting in a complex-metal-hydride water solution, and being the concentration of complex metal hydride) of complex metal hydride and water according to the approach of this invention -- moreover, by controlling the exposure approaches (the continuous exposure approach, the intermittent exposure approach, etc.) of a supersonic wave, irradiation time, etc., a hydrogen yield can be controlled and there is also no need for separation recovery of a catalyst.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-234702

(P2002-234702A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 1 B 3/06

C 0 1 B 3/06

5 H 0 2 7

// H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-31306(P2001-31306)

(22) 出願日 平成13年2月7日 (2001.2.7)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 佐々木 慈

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 賢一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生方法および水素発生装置

(57) 【要約】

【課題】 触媒を用いない場合であっても、水素の発生量および発生速度を高めることが可能な水素発生方法および水素発生装置を提供すること。

【解決手段】 鉛金属水素化物を加水分解せしめて水素を発生させる水素発生方法であって、前記加水分解は、水の存在下、前記金属水素化物に対して、周波数18kHz～5MHzの超音波を照射することにより実施することを特徴とする方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛金属水素化物を加水分解せしめて水素を発生させる水素発生方法であって、

前記加水分解は、水の存在下、前記金属水素化物に対して、周波数18kHz～5MHzの超音波を照射することにより実施することを特徴とする方法。

【請求項2】 前記鉛金属水素化物は、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$ および $\text{KAlH}_4$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの鉛金属水素化物であることを特徴とする請求項1記載の水素発生方法。

【請求項3】 前記周波数は、20kHz～100kHzであることを特徴とする請求項1または2記載の水素発生方法。

【請求項4】 鉛金属水素化物および水が内部に配置される容器と、該容器の内部に周波数18kHz～5MHzの超音波を照射して、前記鉛金属水素化物を水の存在下で加水分解せしめて水素を発生させるための超音波発生手段と、を備えることを特徴とする水素発生装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素発生方法および水素発生装置に関し、より詳しくは、鉛金属水素化物を加水分解せしめて水素を発生させる水素発生方法およびそのための水素発生装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現代社会において、水素は合成化学工業や石油精製などに多量に利用されている重要な化学原料である。一方、将来におけるエネルギー問題と環境問題を解決するために、クリーンなエネルギーとしての水素利用技術は重要な位置を占めると考えられ、水素を貯蔵し、それを燃料として稼働する燃料電池の開発が進められている。

【0003】かかる燃料電池はガスで作動する電池であり、その際、水素と酸素との反応から得られるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する。このような燃料電池は従来の燃焼エンジンに比べてきわめて高い効率を有するため、燃料電池を有する自動車はZEV (Zero Emission Vehicle) と称されている。

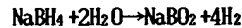
【0004】水素の貯蔵法としては、圧縮してボンベに貯蔵する方法、冷却して液体水素とする方法、活性炭に吸着させる方法、水素吸蔵合金を利用する方法が提案されている。これらの方法の中で燃料電池自動車などの移動媒体には水素吸蔵合金が主要な役割を果たすと考えられている。しかし、水素吸蔵合金に関しても、合金であるが故の重さ（単位重量当たりの吸蔵量が小さいこと）、吸蔵放出の繰り返しによる劣化（合金の微粉化や構造変化）、希少金属を含む場合にはその資源確保等、克服すべき課題は多い。

【0005】そこで近年注目を集めているのが、パワー

ボール社から提案されている岩塩型アルカリ水素化物（水素化ナトリウム）を加水分解させて水素を発生させる方法である。水素化ナトリウムは水と接触すると激しく反応して水素を発生するため、この方法においては、水素化ナトリウムを樹脂皮膜でコートしておき、この皮膜を切断することによって水素を発生させている。

【0006】しかしながら、水素化ナトリウムから発生できる水素量は最大8.8重量%（水素化ナトリウム1gあたり）であり、燃料電池自動車の燃料とするにはエネルギー密度が必ずしも十分ではないという問題を有していた。また、岩塩型アルカリ水素化物は水と接触すると激しく反応するために、安全性の面からも問題となっていた。

【0007】このような背景の下で、新たな水素発生源として、水溶性の鉛金属水素化物である水素化ホウ素ナトリウムが注目されてきた。水素化ホウ素ナトリウムからは以下の加水分解反応：



等にしたがって水素が発生する。そして、水素化ホウ素ナトリウムから発生できる水素量は最大21.3重量%（水素化ホウ素ナトリウム1gあたり）であり、上記水素化ナトリウムを用いた方法に比べて水素発生量が2倍以上となるため、燃料電池自動車に要求されるエネルギー密度を満足することとなる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】鉛金属水素化物の加水分解により水素を発生させる場合において、発生量および発生速度を向上させるためには触媒を用いる必要があるが、鉛金属水素化物からの水素発生は上述のような反応形式によるために、触媒には水溶性が要求される。したがって、触媒の繰り返し利用が困難となり、水素発生量のコントロールも容易でないという問題が発生する。

【0009】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、鉛金属水素化物を加水分解せしめて水素を発生させる水素発生方法であって、触媒を用いない場合であっても、水素の発生量および発生速度を十分に高めることが可能な方法を提供することを目的とする。また、かかる水素発生方法を適用可能な水素発生装置を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、水の存在下、特定の周波数の超音波を照射して、鉛金属水素化物を加水分解せしめることにより、触媒を用いない場合であっても、水素の発生量および発生速度を十分に高めることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】すなわち、本発明の水素発生方法は、金属水素化物を加水分解せしめて水素を発生させる方法であって、前記加水分解は、水の存在下、前記金属水素化物に対して、周波数18kHz～5MHzの超音波を照射

することにより実施することの特徴とする方法である。

【0012】本発明の水素発生方法においては、前記鉛金属水素化物は、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$  および  $\text{KAlH}_4$  からなる群より選ばれる少なくとも一つの鉛金属水素化物であることが好ましく、前記周波数は、 $20\text{kHz}$   $\sim 100\text{kHz}$  であることが好ましい。

【0013】また、本発明の水素発生装置は、鉛金属水素化物および水が内部に配置される容器と、該容器の内部に周波数  $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の超音波を照射して、前記鉛金属水素化物を水の存在下で加水分解せしめて水素を発生させる超音波発生手段と、を備えることを特徴とする装置である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0015】本発明の水素発生方法においては、上述のように、周波数  $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の超音波を照射しつつ、水の存在下、鉛金属水素化物を加水分解する。本発明における鉛金属水素化物としては、水素の含有率が高いことから、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$ 、 $\text{KAlH}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$  および  $\text{Fe}(\text{BH}_4)_2$  が好ましく、なかでも、超音波の照射により水素の発生効率が特に優れることから、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$  および  $\text{KAlH}_4$  が好ましい。鉛金属水素化物としては、低コストで水素発生理論容量が  $21.3$  重量% と高いことから、 $\text{NaBH}_4$  が特に好ましい。なお、かかる鉛金属水素化物は単一種類で用いられてもよく、複数種類を組合せて用いてもよい。

【0016】本発明の水素発生方法においては、原料である鉛金属水素化物と共に水を使用する。水は、少なくとも超音波照射時に鉛金属水素化物と共存していればよく、共存の態様は制限されない。すなわち、超音波は鉛金属水素化物と水とを含む系に照射されればよく、このような系としては、鉛金属水素化物と水蒸気とが共存する系、鉛金属水素化物と水とが水溶液または水分散液として共存する系が挙げられる。本発明においては、鉛金属水素化物と水とが水溶液として共存する系（鉛金属水素化物水溶液）が好ましい。

【0017】また、鉛金属水素化物と水とを含む系における水の量は、鉛金属水素化物に対して化学量論以上あればよく、鉛金属水素化物  $1$  モルに対して  $2 \sim 100$  倍モルであることが好ましい。水の量が  $2$  倍モルより少ないと高い水素発生量が得られない傾向にあり、他方、 $100$  倍モルより多い場合は経済的でなくなる傾向にある。

【0018】本発明の水素発生方法においては、水の存在下、上述の鉛金属水素化物に対して、周波数  $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の超音波を照射することにより、鉛金属水素化物を加水分解せしめて水素を発生させる。超音波の照射により、触媒を用いない場合であっても、水素の発

生量および発生速度を十分に高めることが可能になる。

かかる効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、超音波の照射により鉛金属水素化物の分子運動が活発な状態になるため、触媒が存在しない状態でも水素発生が活性化されるものと考えられる。

【0019】超音波の周波数は、上述のように  $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の範囲内でなければならない。周波数が  $18\text{kHz}$  未満の場合は水素発生量が不十分となり、周波数が  $5\text{MHz}$  を超す場合は、通常の装置で超音波を照射することができなくなる。すなわち、特殊な装置を用いて超音波を照射する必要があり、設備コストが上昇し実用化の点で問題が生じる。超音波の周波数は、 $18\text{kHz}$   $\sim 1\text{MHz}$  であることが好ましく、 $20\text{kHz}$   $\sim 500\text{kHz}$  であることがより好ましく、 $20\text{kHz}$   $\sim 100\text{kHz}$  であることが特に好ましい。なお、本発明においては、水と共存した状態の鉛金属水素化物に照射する超音波は、周波数が  $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の範囲内にある単一波長の超音波でも、 $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の範囲内の、複数の相異なる周波数の超音波を合波したのもでもよい。

【0020】超音波は、単一波長の超音波（または合波された超音波）を継続的に照射してもよく、単一波長の超音波（または合波された超音波）を断続的に照射してもよい。また、 $18\text{kHz}$   $\sim 5\text{MHz}$  の範囲内の、複数の相異なる周波数の超音波それぞれを交互に照射しても、複数の合波された超音波それぞれを交互に照射してもよい。

【0021】超音波を断続的に照射する場合においては、照射時間/停止時間は  $1/10$  以上であることが好ましい。なお、超音波の照射量は、鉛金属水素化物および/または水の量、および鉛金属水素化物の表面状態により適宜決定可能であるが、例えば、鉛金属水素化物  $50\text{mg}$  を  $5\text{mL}$  の水に溶解した水溶液に  $45\text{kHz}$  の超音波を照射する場合においては、照射時間を  $2$  時間程度にすれば照射量としては充分である。

【0022】水の存在下で鉛金属水素化物に超音波を照射する手段としては、超音波発生手段（例えば、超音波洗浄機）を備えた容器中に鉛金属水素化物と水（水蒸気であってもよい）とを導入し、該超音波発生手段を駆動させる方法や、容器中に導入された水を含む鉛金属水素化物に、超音波発生手段（例えば、超音波ホジナイザー）を投入し、該超音波発生手段を駆動させる方法が挙げられる。

【0023】本発明において、超音波を照射する鉛金属水素化物と水を含む系の温度は特に制限されないが、 $150^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。系の温度が  $150^\circ\text{C}$  を超す場合は、加熱のために多くのエネルギーが必要となる傾向にある。温度コントロールのためのエネルギーを低減するという観点からは、系の温度は  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  が好ましく、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$  がより好ましい。なお、鉛金

属水素化合物は加水分解反応の他、熱分解により水素を発生することが知られており、本発明の超音波による加水分解反応と熱分解反応を組み合わせることも可能である。

【0024】鉛金属水素化合物と水とを含む系は、これら以外の他の成分を含有していてもよい。例えば、鉛金属水素化合物が水溶液として存在する場合には、鉛金属水素化合物と水との初期反応の発生を防止するために、水溶液1リットルあたりアルカリ（水酸化ナトリウム等）を10<sup>-4</sup>mol〜0.1mol程度添加することが可能である。

【0025】上述のように、本発明の方法によれば触媒が存在しない状態でも効率的な水素発生が可能であるが、必要に応じて鉛金属水素化合物と水とを含む系に触媒を添加してもよい。

【0026】触媒としては、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag等の貴金属や、Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W等の卑金属元素が挙げられ、特に、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os等の白金族の金属が好ましい。

【0027】これらの触媒の形状は、粉末状、ペレット状、モノリス状、板状、繊維状等の形状から適宜選択することができるが、鉛金属水素化合物との接触面積を増加させることができることから粉末状であることが好ましい。また、触媒は担体に担持させてもよい。担体としては、酸化チタン（チタニア）、酸化ニッケル、酸化セリウム、ジルコニア、ゼオライト、アルミナ、酸化ケイ素、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化銅等の金属酸化物や、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン（難黒鉛化炭素）、ソフトカーボン（易黒鉛化炭素）等の炭素質材料が挙げられる。触媒の担持量を高めることができることから、担体は多孔体であることが好ましい。

【0028】次に、本発明の水素発生装置について説明する。本発明の水素発生装置は、鉛金属水素化合物および水が内部に配置される容器と、該容器の内部に周波数18kHz〜5MHzの超音波を照射して、前記鉛金属水素化合物を水の存在下で加水分解分解せしめて水素を発生させるための超音波発生手段とを備えるものである。図1はその好適な実施形態の一例を示す模式図であり、水素発生装置1は、水素排出口2を有する反応容器3と、その反応容器3の内部に周波数18kHz〜5MHzの超音波を照射させるための、超音波発生手段4とを備えており、反応容器3には鉛金属水素化合物水溶液5が充填されている。

【0029】このような水素発生装置1によれば、超音波発生手段4により、反応容器3の内部に周波数18kHz〜5MHzの超音波が照射されて、水の存在下、鉛金属水素化合物が分解され水素6が高収率で発生する。そ

して、この水素発生装置1で得られた水素6は水素排出口2から排出され、例えば燃料電池用の反応セル（図示せず）に供給される。したがって、電力として取り出したいエネルギー量に応じて、鉛金属水素化合物水溶液5の濃度や、超音波の照射方法（継続的照射方法、断続的照射方法等）および照射時間等を制御することによって、燃料電池用の反応セルに供給する水素量の調整が可能となり、必要とする電気出力を得ることができる。

【0030】以上、本発明の水素発生装置の好適な一実施形態について説明したが、本発明の装置は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、鉛金属水素化合物の加水分解のための触媒（担体に担持されていてもよい）を反応容器3の内部に導入してもよく、また、反応容器3の内部を加熱するための加熱手段を備えていてもよい。さらに、超音波発生手段4は鉛金属水素化合物水溶液5中に投入できるようなものであってもよく、反応容器3中に、鉛金属水素化合物5を供給（補充）するための鉛金属水素化合物供給手段や、水分を供給（補充）するための水分供給手段をさらに備えるようにしてもよい。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0032】（実施例1）水5mL中に水素化ホウ素ナトリウム（NaBH<sub>4</sub>）50mgを溶解した水溶液を三角フラスコに導入し、この三角フラスコを超音波洗浄機にかけフラスコ中の水溶液に45kHzの超音波を照射して水素を発生させ、柴田科学社製ガス分析装置（商品コード：6071-4）におけるメスビュレットの水面位置変化により水素発生量を測定した。このとき、水素化ホウ素ナトリウム水溶液の温度は25℃に維持した。なお、試験開始から120分までの間の水素の発生量を測定し、これを水素発生量とした。また、水素発生速度は、試験開始から1分までの間の水素発生量から求めた。

【0033】（実施例2）水素化ホウ素ナトリウム水溶液に照射する超音波の周波数を20kHzとした他は、実施例1と同様にして、水素発生量および水素発生速度を求めた。

（実施例3）水素化ホウ素ナトリウム水溶液に照射する超音波の周波数を100kHzとした他は、実施例1と同様にして、水素発生量および水素発生速度を求めた。

（実施例4）水5mL中に水素化ホウ素ナトリウム50mgを溶解した水溶液を三角フラスコに導入し、この三角フラスコ中に超音波ホモジナイザー（朝日ライフサイエンス社製、超音波ホモジナイザー）を投入して水溶液に20kHzの超音波を照射して水素を発生させ、柴田科学社製ガス分析装置（商品コード：6071-4）におけるメスビュレットの水面位置変化により水素発生量を測定した。このとき、水素化ホウ素ナトリウム水溶液

の温度は25℃に維持した。なお、水素発生量および水素発生速度は、実施例1と同様にして求めた。

【0034】(実施例5)超音波洗浄機を10秒駆動させた後に50秒休止するというサイクルを繰り返した他は、実施例1と同様にして、試験開始から120分までの間の水素の発生量を測定し、これを水素発生量とした。また、水素発生速度は、試験開始から1分までの間の水素発生量から求めた。

(実施例6)水素化ホウ素ナトリウム水溶液の温度を50℃に維持した他は、実施例1と同様にして水素発生量および水素発生速度を求めた。

(実施例7)水素化ホウ素ナトリウム水溶液に照射する超音波を、周波数20kHzの超音波と周波数45kHzの超音波とを合波した超音波とした他は、実施例1と同様にして、水素発生量および水素発生速度を求めた。\*

\*【0035】(比較例1)超音波を照射しなかった他は、実施例1と同様にして、水素発生量および水素発生速度を求めた。

(比較例2)超音波を照射せず、水素化ホウ素ナトリウム水溶液の温度を50℃に維持した他は、実施例1と同様にして水素発生量および水素発生速度を求めた。

(比較例3)超音波洗浄機に代えて、音波発生装置(株式会社豊田中央研究所、試作品)を用い10kHzの音波を照射した他は、実施例1と同様にして水素発生量および水素発生速度を求めた。

【0036】実施例1～7および比較例1～3で得られた、水素発生量および水素発生速度を以下の表1にまとめて示す。

【表1】

	水素発生量 (重量%、NaBH <sub>4</sub> 1gあたり)	水素発生速度 ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )
実施例1	20.0	$4.8 \times 10^{-5}$
実施例2	19.7	$4.8 \times 10^{-5}$
実施例3	20.1	$5.3 \times 10^{-5}$
実施例4	19.6	$4.5 \times 10^{-5}$
実施例5	17.6	$4.2 \times 10^{-5}$
実施例6	20.6	$8.9 \times 10^{-5}$
実施例7	20.1	$5.5 \times 10^{-5}$
比較例1	1.03	$5.4 \times 10^{-6}$
比較例2	14.7	$3.0 \times 10^{-5}$
比較例3	1.10	$5.5 \times 10^{-6}$

【0037】表1に示した結果から明らかなように、本発明の水素発生方法によれば、水素化ホウ素ナトリウム1gあたりの水素発生量は17重量%以上の大きな値が得られる。また、水素発生速度も $4 \times 10^{-5} (\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1})$ 以上であり十分に高い値となる。一方、超音波を照射していない比較例1、および、照射した周波数が18kHz未満である比較例3においては、水素発生量が非常に小さい値となった。また、超音波を照射せず水素化ホウ素ナトリウム水溶液の温度を50℃にした比較例2においては、比較例1および3よりも高い値が得られたものの、同一条件で超音波を照射した実施例6の値と比較して、水素発生量が劣っており水素発生速度は約1/3であった。

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、鉛金属水素化物物を加水分解せしめて水素を発生さ※

30※せる水素発生方法であって、触媒を用いない場合であっても、水素の発生量および発生速度を十分に高めることが可能になる。本発明の方法によれば、鉛金属水素化物物と水との比率(鉛金属水素化物物水溶液においては、鉛金属水素化物物の濃度)を変化させることにより、また、超音波の照射方法(継続的照射方法、断続的照射方法等)および照射時間等を制御することによって、水素発生量を制御することができ、また、触媒の分離回収の必要もない。

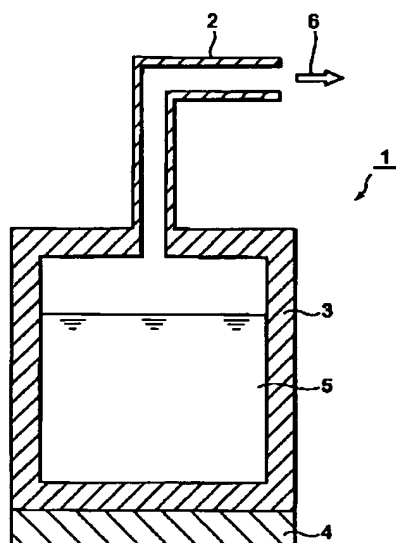
【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の水素発生装置の好適な一実施形態を示す模式図である。

【符号の説明】

1…水素発生装置、2…水素排出管、3…反応容器、4…超音波発生手段、5…鉛金属水素化物物水溶液、6…水素。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小島 由継

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 福本 和広

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 河合 泰明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 山本 敏生

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 林 宏明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H027 AA02 BA14